

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 199 49 033 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 K 7/13**

21 Aktenzeichen: 199 49 033.3  
22 Anmeldetag: 12. 10. 1999  
43 Offenlegungstag: 19. 4. 2001

DE 199 49 033 A 1

71 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Höffkes, Horst, Dr., 40595 Düsseldorf, DE;  
Oberkobusch, Doris, Dr., 40591 Düsseldorf, DE;  
Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Kleen,  
Astrid, Dr., 40699 Erkrath, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

54 Haarfärbeverfahren

57 Gegenstand der Erfindung ist ein neues Verfahren zur Färbung der Haare in zwei Stufen, bei dem das Haar in der ersten Stufe im Bereich des Haaransatzes mit einem Oxidationsfärbemittel unter Verwendung eines chemischen Oxidationsmittels und in einer zweiten Stufe in der gesamten Länge oder wenigstens in dem verbleibenden Längenbereich mit einem nichtoxidativen Haarfärbemittel oder einem durch Luftsauerstoff oder katalytisch aktiviertem Oxidationsfärbemittel gleicher oder ähnlicher Nuance eingefärbt wird. Als nichtoxidative Haarfärbemittel eignen sich bevorzugt direktziehende Naturfarbstoffe, Nitroaromaten, Färbesysteme, bestehend aus reaktiven Carbonylverbindungen oder stabilen Diazoniumsalzen in Kombination mit Amino- oder Hydroxylverbindungen oder Oxidationsfärbemitteln, die in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren, z. B. von Enzymen oder Übergangsmetallsalzen, durch Luftsauerstoff aktiviert werden.

DE 199 49 033 A 1

Gegenstand der Erfindung ist ein zweistufiges Verfahren zur Färbung von Humanhaar, bei welchem der Haaransatz mit einem üblichen Oxidationshaarfärbemittel unter Verwendung eines Oxidationsmittels und in einem zweiten Schritt die gesamte Haarlänge- oder der verbleibende Bereich des Haars mit einem weniger aggressiven Haarfärbemittel, das entweder ein nichtoxidatives oder ein durch Luftsauerstoff aktiviertes Färbemittel gleicher oder ähnlicher Nuance ist, eingefärbt wird.

Die heute üblichen Oxidationshaarfärbemittel werden in der Regel bei alkalischen pH-Werten von 8–11 auf das Haar aufgetragen und vor oder nach dem Auftrag auf das Haar mit einem chemischen Oxidationsmittel, meist Wasserstoffperoxid, einer Perverbindung oder einem Wasserstoffperoxid-Addukt, aktiviert, d. h. oxidativ zum Farbstoff polymerisiert. Eine solche Behandlung hat, insbesondere bei wiederholter Anwendung oder wenn das Haar bereits durch andere Behandlungen vorgeschädigt ist, eine Schädigung der Haarstruktur zur Folge, die sich in einer schlechten Kämmbarkeit und Formbarkeit sowie in einem Verlust an Glanz, Elastizität und Reißfestigkeit zeigt.

Die Schädigung des Haars nimmt vom Haaransatz, also von dem Bereich, der der Kopfhaut benachbart ist bis zur Haarspitze – also mit zunehmendem Alter der Keratinsubstanz – kontinuierlich zu, da der jüngere, der Kopfhaut benachbarte Teil des Haars weniger chemischen, mechanischen und atmosphärischen (UV-Licht) Belastungen ausgesetzt war als die älteren Bereiche bis hin zur Haarspitze. Aus diesem Grunde leiden Haarfärbungen oft an ungenügender Egalität, da die porösen, geschädigten Partien des Haars viele Farbstoffe stärker adsorbieren und daher tiefer gefärbt werden als der Bereich des Haaransatzes. In der Praxis wird diesem Übelstand dadurch begegnet, daß man zunächst den Haaransatz einfärbt und nach einer gewissen Einwirkungszeit diesen Farbstoff auch auf der restlichen Haarlänge verteilt. Dadurch wird zwar die Einwirkungszeit der alkalischen Oxidationsmittel auf der Haarlänge verkürzt, es besteht aber immer noch das Problem, daß bei jeder Färbebehandlung erneut ein oxidativer Angriff auf die bereits geschädigte Haarlänge erfolgt.

In EP 0624 362 B1 wurde vorgeschlagen, zur Schonung der bereits stärker strapazierten Haarlängen in einem zweistufigen Färbeverfahren den Haaransatz mit einem alkalischen und die gesamte Haarlänge mit einem sauer eingestellten Oxidationshaarfärbemittel zu färben. Diese Arbeitsweise bedeutet aber für den Haaransatz, daß er mehrfach der Einwirkung des Oxidationsmittels ausgesetzt ist und für die bereits vorgeschädigte Haarlänge, daß sie bei jedem Färbevorgang erneut mit dem Oxidationsmittel in Kontakt kommt.

Die Erfinder haben sich daher die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zu entwickeln, daß die Schädigung der strapazierten Haarlängen beim Haarfärben weiter verringert. Als Lösung dieser Aufgabe wird ein Verfahren zur schonenden Färbung der Haare in zwei Färbestufen vorgeschlagen, bei dem man das Haar in der ersten Stufe im Bereich des Haaransatzes mit einem Oxidationshaarfärbemittel unter Verwendung eines chemischen Oxidationsmittels und in einer zweiten Stufe in der gesamten Länge, oder wenigstens in dem verbleibenden Längenbereich, mit einem nichtoxidativen Haarfärbesystem oder einem gegebenenfalls katalytisch durch Luftsauerstoff aktivierten Färbemittel gleicher oder ähnlicher Nuance einfärbt.

Ein solches Verfahren hat den Vorteil, daß die stärker vorgeschädigten Haarlängen nicht immer wieder mit einer Zusammensetzung behandelt werden, die ein chemisches Oxidationsmittel enthalten. Das Verfahren eignet sich ganz besonders für Personen, die sich in regelmäßigen Zeitabständen das Haar in der gleichen oder ähnlichen Nuance nachfärben, insbesondere um dem frisch nachgewachsenen Haaransatz auf den gewünschten Farbton zu bringen und bei den Haarlängen lediglich die durch Haarewaschen und Witterung bedingten Farbstoffverluste auszugleichen.

Das für die erste Färbestufe zu verwendende Oxidationshaarfärbemittel kann prinzipiell jedes der im Stande der Technik bekannten und in der Praxis üblichen Oxidationsfärbemittel sein. Solche Zubereitungen enthalten Oxidationsfarbstoffvorprodukte in einem wäßrigen Träger, und werden unmittelbar vor der Anwendung mit einer Oxidationsmittellzubereitung vermischt. In dem dabei gebildeten Färbeansatz wird durch das Oxidationsmittel eine Oxidation der sogenannten Entwicklerverbindungen zu polymerisierbaren Zwischenstufen eingeleitet, die durch Polymerisation – gegebenenfalls unter Einbau der sogenannten Kupplerverbindungen (color modifier) – zum eigentlichen Farbstoff abreagieren.

Die als Oxidationsfärbemittellvorprodukte bekannten Entwicklerverbindungen sind üblicherweise primäre aromatische Amine, die wenigstens eine weitere, in para- oder ortho-Position befindliche freie oder substituierte Amino- oder Hydroxylgruppe aufweisen. Weitere bekannte Entwickler sind heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolon-Derivate, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate und Analoga.

Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Amino-methyl-4-aminophenol, 2-Diethylaminomethyl-4-aminophenol, Bis-(2-hydroxy-5-amino-phenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 741 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol.

Besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin sowie 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

Zur Nuancierung der erzielbaren Farbtöne können die erfindungsgemäßen Mittel weiterhin noch eine oder mehrere Kupplerkomponenten enthalten. Kupplersubstanzen sind häufig aromatische oder heterocyclische Ringsysteme, die zwei reaktive Gruppen in meta-Stellung aufweisen. Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, Pyrogallol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, o-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 4-Chlor-

resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxypyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 4-Amino-2-hydroxytoluol, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1-Methoxy-2-amino-4-(2-hydroxyethylamino)-benzol, 2-Methyl-4-chlor-5-amino-phenol, 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolizin, 3,4-Methylenedioxyphenol, 3,4-Methylenedioxyanilin, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-phenol und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

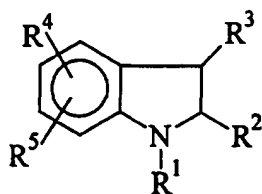
Besonders bevorzugte Kuppler-Komponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, Resorcin, 3-Aminophenol, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin sowie 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin.

Die Entwickler- und Kupplerkomponenten werden üblicherweise in freier Form eingesetzt. Bei Substanzen mit Aminogruppen kann es aber bevorzugt sein, sie in Salzform, insbesondere in Form der Hydrochloride und Sulfate, einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel.

Üblicherweise werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in etwa gleichen molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der äquimolare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1 : 2 im Färbemittel enthalten sein können. Die Gesamtmenge an Oxidationsfarbstoffvorprodukten liegt in der Regel bei höchstens 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Gegenstandes der vorliegenden Erfindung kann das Farbstoffvorprodukt ein Derivat des Indolins der Formel (Ia) sein,

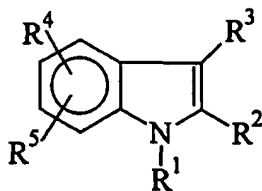


(Ia)

in der unabhängig voneinander  $R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe,  $R^2$  steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe,

wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,  $R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe,  $R^4$  steht für Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, eine Aminogruppe, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxygruppe oder eine Gruppe -OCO- $R^6$ , in der  $R^6$  steht für eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe, und  $R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen, oder ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure, mit der Maßgabe, daß  $R^4$  und  $R^5$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform dieses Gegenstandes der vorliegenden Erfindung kann das Farbstoffvorprodukt ein Derivat des Indols der Formel (Ib) sein,



(Ib)

in der unabhängig voneinander  $R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe oder eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe,  $R^2$  steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,  $R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe,  $R^4$  steht für Wasserstoff, eine Hydroxygruppe, eine Aminogruppe, eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxygruppe oder eine Gruppe -OCO- $R^6$ , in der  $R^6$  steht für eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe, und  $R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen, oder ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure, mit der Maßgabe, daß  $R^4$  und  $R^5$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind.

Bevorzugte Stoffe der Formel (Ia) sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin. Bevorzugte Stoffe der Formel (Ib) sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Ganz besonders bevorzugt sind 5,6-Dihydroxyindol sowie 5,6-Dihydroxyindolin in Form ihrer mineralsauren Salze.

In einer ersten bevorzugten Variante der oben beschriebenen Ausführungsformen werden die Mittel derart formuliert, daß sie als Farbstoffvorprodukte nur Indol- und/oder Indolinderivate der Formeln (Ia) und (Ib) enthalten und frei sind von üblichen Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Entwickler- bzw. Kupplertyp.

In einer zweiten bevorzugten Variante der oben beschriebenen Ausführungsformen können die erfindungsgemäßen Mittel neben den Indol- und/oder Indolinderivaten der Formeln (Ia) und (Ib) auch noch übliche Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- bzw. Kupplertyp enthalten.

Es kann erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein, die Indol- und/oder die Indolinderivate der Formeln (Ia) und (Ib) in Kombination mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten in Haarfärbemitteln einzusetzen. Beispielfhaft sei an dieser

Stelle ausdrücklich auf die oben genannten Kupplerkomponenten verwiesen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248–250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264–267 (Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrg.: Ch. Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e. V., Mannheim, Bezug genommen.

In der Regel gelingt es nicht, allein mit einer Entwicklerkomponente eine auf dem Haar natürlich wirkende Farbnuance zu erhalten. In der Praxis werden daher meist Kombinationen mit Kupplerkomponenten und mit anderen Entwicklerkomponenten eingesetzt.

Die meisten Oxidationsfärbemittel benötigen zur Einleitung der Oxidation und zur Ausbildung des Farbstoffs in einem für die Haarfärbung tragbaren Zeitraum ein chemisches Oxidationsmittel. Unter diesem Begriff soll im Rahmen dieser Erfindung ein Stoff verstanden werden, der (auch in Abwesenheit von Luftsauerstoff) die oxidative Entwicklung der Oxidationsfärbung einleiten kann. Beispiele für solche Stoffe sind Wasserstoffperoxid und dessen Anlagerungsprodukte an z. B. Harnstoff, Polyvinylpyrrolidon oder Melanin, Salze der Peroxydischwefelsäure, Perborate, Percarbonate, Perjodate, Permanganate, Hypochlorite, Chlorite, Eisen (III)-salze, Bichromat, Silberoxid, organische Percarbonsäuren und organische Peroxide.

Die Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte werden in einen geeigneten Träger zur Aufbringung auf das Haar eingearbeitet. Solche, für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Träger sind bevorzugt Emulsionen und Gele.

Auch die chemischen Oxidationsmittel werden in geeignete Träger, für wasserlösliche Produkte bevorzugte Emulsionen oder Gele, eingearbeitet. Pulverförmige Produkte können auch zusammen mit inerten Trägerpulvern, z. B. mit Kieselsäure, Stärkepulver oder Holzmehl formuliert werden.

Vor der Anwendung werden die Zubereitung der Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte und die Zubereitung der Oxidationsmittel miteinander gemischt und der dabei gebildete Färbearbeitsansatz auf den Haaranatz aufgetragen. Hierzu eignet sich bevorzugt eine Applikationsbürste oder ein saugfähiges Substrat (Filz oder Schwamm), das für den Auftrag eines wässrigen Präparats auf Teilbereiche des Haars geeignet ist.

Nach einer Einwirkungszeit, bevorzugt von 3–30 Minuten, wird das Haar mit Wasser oder mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und gespült.

Für die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Haarfärbeverfahrens stehen verschiedene nichtoxidative Färbesysteme zur Verfügung, die für die Entwicklung einer Färbung kein chemisches Oxidationsmittel benötigen. Hier sind zunächst die direktziehenden Färbemittel zu nennen, die entweder natürlich vorkommende Pflanzenfarbstoffe (Henna, Reng, Kamille, Walnußblätter, Krepp, Indigo) und deren Gemische oder synthetische Direktzieher umfassen.

Als synthetische Direktzieher sind vor allem die Nitroaromaten zu nennen, z. B. Nitrophenylendiamine und deren Derivate, Nitroaminophenole und deren Derivate, Azofarbstoffe, Chinolin- und Chinonimin-Farbstoffe, Triphenylmethan-, Xanthen-, Indigo- und Anthrachinon-Farbstoffe und Gemische dieser Farbstoffe. Bezüglich weiterer direktziehender Haarfarbstoffe wird wieder auf die obengenannte Monografie von Ch. Zviak und das Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe Bezug genommen.

Eine weitere Gruppe von nichtoxidativen Färbemitteln sind Systeme, deren Farbbildung durch Reaktion wenigstens zweier Komponenten ohne Beteiligung chemischer Oxidationsmittel erfolgt. So ist z. B. aus EP 0847 749 A1 bekannt, daß Derivate des Diiminoisindolins durch Reaktion mit primären Aminen auch in Abwesenheit von Oxidationsmitteln Haarfärbungen erzeugen. In der deutschen Patentanmeldung DE 198 42 071 sind stabile Diazoniumsalze beschrieben, die durch Kupplung mit aromatischen Aminen, stückstoffhaltigen Heterozyklischen Verbindungen, Phenolen oder CH-aktiven Verbindungen interessante Haarfärbungen ergeben.

Geeignete stabile Diazoniumsalze sind z. B. 4-Diazo-diphenylaminsulfat (Variaminblausalz RT), 4-Diazo-4'-methoxydiphenylaminchlorid (Variaminblausalz B), 4-Diazo-3,2'-dimethylazo-benzolsulfat (Echtgranatsalz GBC), 2-Methoxy-4-nitrobenzoldiazonium-naphthalin-1,5-disulfat (Echtrotsalz B), 4-Diazo-2,5-dimethoxy-4'-nitroazobenzolchlorid-zinkchlorid-Doppelsalz (Echtschwarzsatz K), 2,5-Dimethoxy-4-benzoylaminophenyldiazoniumchlorid (Echtblausatz RR), 2-Methoxy-4-nitrobenzoldiazonium-1,5-naphthalindisulfonat, 4-Chlor-2-nitrobenzoldiazoniumchlorid-zinkchlorid-Doppelsalz (Echtrotsatz 3 GL), 5-Chlor-2-methoxybenzoldiazonium-chlorid-zinkchlorid-Doppelsatz (Echtvioletsatz B); 2-diazo-1-naphthol-4-sulfonsäure, Na-Salz der 2-Diazo-1-naphthol-5-sulfonsäure und beliebige Gemische der voranstehenden.

Eine besonders interessante Gruppe von nichtoxidativen Farbstoffen für die Ausführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Haarfarbstoffe vom Typ der reaktiven Carbonylverbindungen. Solche Farbstoffe sind seit längerem bekannt:

Geeignete Verbindungen vom Typ der aromatischen Aldehyde sind z. B. in der deutschen Patentanmeldung DE 196 30 274 A1 und DE 196 30 275 A1 beschrieben. Geeignete Verbindungen sind z. B. der 2-Hydroxybenzaldehyd, der 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd (Vanillin) und der 4-Hydroxy-3-methoxy-cinnamaldehyd (Coniferylaldehyd). Weitere geeignete Arylaldehyde sind aus US 5,199,954 bekannt.

Geeignete Verbindungen vom Typ der heteroaromatischen Aldehyde sind z. B. in der deutschen Patentanmeldung DE 19 71 72806 beschrieben. Besonders gut geeignete Farbstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren sind z. B. trans- $\beta$ -(2-Furyl)-acrolein, 1-Methylindol-3-aldehyd, 2-(1,3,3-Trimethyl-2-indolinylden)-acetaldehyd oder Antipyrin-4-aldehyd. Spezielle Produkte dieses Typs mit einer Pyridinium-Gruppe sind in der deutschen Patentanmeldung DE 19 74 53562 beschrieben, z. B. die sehr gut geeigneten 4-Formyl-1-methylpyridiniumbenzolsulfonat und 4-Formyl-1-methylchinolinium-methan-sulfonat bzw. -methylsulfat bzw. p-toluolsulfonat sowie das 2-Formyl-1-methylchinolinium-p-toluolsulfonat-hydrat.

Geeignete Farbstoffe vom Typ der ungesättigten Aldehyde sind z. B. in der deutschen Patentanmeldung DE 19 71 72245 beschrieben. Für die vorliegende Erfindung eignet sich besonders gut der Glutaconaldehyd in Form sei-

ner Salze, z. B. seines Alkali- oder Tetrabutylammoniumsalzes oder der 2-Chlor-3-hydroxymethylen-1-cyclohexen-1-aldehyd.

Dialdehyde und Diketone und deren Derivate, die sich als Farbstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eignen, sind z. B. alicyclische und cyclische 1,2- und 1,3-Dicarbonylverbindungen, wie Isatin, Ninhydrin, Alloxan, Isobarbitursäure, p- und o-Chinone, 1,3-Indandione und deren Derivate. Solche Farbstoffe finden sich z. B. in der deutschen Offenlegungsschrift DE 43 35 627 A1. Geeignete Verbindungen sind z. B. der Malondialdehyd, bevorzugt in Form seines Dimethylacetals, das 2-Nitro-1,3-indandion oder das 2-Acetyl-1,3-cyclo-hexandion. Eine geeignete 1,2-Dicarbonylverbindung ist auch das Isatinsäure-Kaliumsalz.

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Diketonen gehören auch cyclische Dicarbonylverbindungen wie z. B. das Isatin und dessen Derivate, wie sie z. B. in der deutschen Offenlegungsschrift DE 44 09 143 A1 beschrieben sind. Für das erfindungsgemäße Verfahren sind z. B. das Isatin-5-Sulfonsäure-Kaliumsalz, das N-Allylisatin, das 1-Piperidinomethylisatin, das 1-Hydroxymethylisatin und das 1-Diethylaminomethylisatin geeignet.

Eine weitere geeignete cyclische Dicarbonylverbindung ist z. B. auch die Dehydroascorbinsäure, deren Eignung als Haarfarbstoff aus der deutschen Patentanmeldung DE 197 45 354.6 bekannt ist. Schließlich eignen sich auch die Acetale, Iminderivate und Halbaminale der genannten reaktiven Carbonylverbindungen. Solche Verbindungen werden durch Reaktion der Carboxylgruppe mit primären Alkoholen oder Aminen und ggf. Wasserabspaltung erhalten.

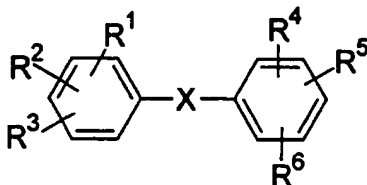
Ausgehend von den ungesättigten Dialdehyden und Diketonen gelangt man dabei in die Gruppe der Merocyanin- und Cyanin- bzw. Azomethin-Farbstoffe. Geeignete Imin-Derivate des Glutacondialdehyds sind z. B. das Mono-N-methylanilin-Derivat des Glutacondialdehyds (5-N-Methylanilinopentadienal) oder das N-(5-Anilino-2,4-pentadien-1-yliden)-aniliniumchlorid. Ein weiterer geeigneter vinyloger Cyaninfarbstoff ist das 7-Dimethylamino-2,4,6-heptatrienylden-dimethylammonium-perchlorat. Solche Verbindungen sind als Haarfärbemittel-Komponenten z. B. aus der deutschen Patentanmeldung DE 197 17 223 7 bekannt.

Viele der genannten reaktiven Carbonylverbindungen färben keratinhaltige Fasern unter Ausprägung verschiedenster Farbnuancen erst in Kombination mit einer oder mehreren Verbindungen mit primärer oder sekundärer Amino- oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus der Gruppe der Aminosäuren und Peptide, der aromatischen Amine, Phenole, Aminophenole, stickstoffhaltigen Heterocyclen sowie CH-aktiven Verbindungen.

Dabei werden in vielen Fällen auch dunklere Nuancen erhalten.

Geeignete Aminosäuren sind z. B. die natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren, z. B. Arginin, Histidin, Phenylalanin, Dihydroxyphenylalanin, Ornithin, Lysin. Geeignete Peptide sind vor allem Oligo- und Polypeptide, die eine ausreichende Wasserlöslichkeit in den erfindungsgemäßen Zubereitungen zur Keratinreduktion aufweisen. Als Beispiele sind z. B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Elastin, Casein, Pflanzenproteinen wie Sojaprotein, Weizengluten, Algenprotein oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen.

Geeignete aromatische Amine und Aminophenole sind N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2-Chlor-, 2,3-, 2,4- und 2,5-Dichlor-p-phenyldiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydro-bromid, 2-, 3- und 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o- und p-Phenyldiamin, o- und m-Toluyldiamin, 2,5-Diamino-phenol, -toluol und -phenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,4-Diaminophenoxy-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2-hydroxyethoxy)-, 3,4-Methylendiamino- und 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 3,4-Methylendioxy-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl- und 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenylessäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoessäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel I dargestellt sind



(I)

in der R<sup>1</sup> für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C<sub>1-4</sub>-Alkyl, C<sub>1-4</sub>-Hydroxyalkyl- oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy-C<sub>1-4</sub>-alkyl substituiert sein kann, steht,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für Wasserstoff, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch C<sub>1-4</sub>-Alkyl-, C<sub>1-4</sub>-Hydroxyalkyl, C<sub>1-4</sub>-Aminoalkyl- oder C<sub>1-4</sub>-Alkoxy-C<sub>1-4</sub>-alkylgruppe substituiert sein kann, für eine Carbon- oder Sulfonsäuregruppe stehen, und

X für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel II

$Z-(CH_2-Y-CH_2-Z')_0$  (II),

in der Y eine direkte Bindung, eine  $CH_2$ - oder  $CHOH$ -Gruppe bedeutet,

Z und Z' unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom, eine  $NR^7$ -Gruppe, worin  $R^7$  Wasserstoff, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl- oder Hydroxy- $C_{1-4}$ -alkylgruppe bedeutet, die Gruppe  $-O-(CH_2)_p-NH$  oder  $NH-(CH_2)_p-O$ , worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen

und

o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenylen-diamin.

Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete Phenole sind z. B. das 2-, 3- oder 4-Methoxy-, das 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)- und das 3,4-Methylenedioxyphenol, das Resorcin und das 2-, 4- und 5-Methylresorcin, das 2- und 4-Chlorresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, die 2,4- oder 3,4-Dihydroxybenzoe- oder -phenylelessigsäure, die Gallussäure, die 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure oder das 2,4,5-Trihydroxyacetophenon, das 1-Naphthol, das 1,5-, 2,3- und 2,7-Dihydroxynaphthalin, die 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure oder die 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure.

Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z. B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-, 2,4,5-Triamino- und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diamino-, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2-Hydroxy-4,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-4,5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino- und 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxy- und 3,5-Diaminopyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5- und 7-Amino-benzimidazol und -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivate, wie 4-, 5-, 6- und 7-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Diese Färbesysteme können noch weiter verstärkt werden durch geeignete stickstoffhaltige Heterocyclen wie z. B. Piperidin, Piperidin-2-, -3- oder -4-carbonsäure, Pyridin, 2-, 3- oder 4-Hydroxypyridin, Imidazol, 1-Methylimidazol, Histidin, Pyrrolidin, Pyrrolidon, Pyrrolidon-5-carbonsäure, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Piperazin sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

Auch CH-aktive Verbindungen können zur Farbentwicklung mit reaktiven Carbonylverbindungen verwendet werden. Geeignete CH-aktive Verbindungen sind z. B. 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, Fischersche Base (1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin), 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodamin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl-2-chinaldinium-iodid, 1,4-Dimethylchinoliniumiodid, 1-Methyl-2-chinaldinium-iodid, 1,4-Dimethylchinolinium-iodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, 1,3-Diethylthiobarbitursäure, Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-parazolinon.

In der Färbemittelzubereitung für die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens können mehrere Farbstoffe vom Typ der reaktiven Carbonylverbindungen gleichzeitig enthalten sein. Desgleichen können auch mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Aminosäuren, Peptide, aromatischen Amine, Aminophenole, Phenole und stickstoffhaltigen Heterocyclen gemeinsam enthalten sein, wenn dies zur Erzielung der gewünschten Farbnuance erforderlich ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das in der zweiten Stufe zur Längenfärbung verwendete Haarfärbemittel ausgewählt aus einer Gruppe, bestehend aus direktziehenden Naturfarbstoffen, direktziehenden Nitroaromaten oder einem Färbesystem aus reaktiven Carbonylverbindungen oder Diazoniumsalzen in Kombination mit farbverstärkenden Amino- oder Hydroxylverbindungen.

Es sind auch Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte bekannt, die ohne chemische Oxidationsmittel allein durch die Anwesenheit von Luftsauerstoff auf dem Haar Oxidationsfärbungen erzeugen können und sich daher für die Verwendung in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Haarfärbeverfahrens eignen. Beispiele für solche Oxidationsfärbemittel sind z. B. in EP 0 074 243 B1 beschrieben. Weitere Beispiele sind die aus EP 0 5530 229 B1 bekannten und bereits weiter oben beschriebenen Indolin-Derivate der Formel Ia und Indolinderivate der Formel Ib.

Diese und andere Oxidationsfarbstoff-Vorprodukte können aber auch durch bestimmte Katalysatoren zur Bildung von Oxidationsfärbungen aktiviert – oder in ihrer Farbentwicklung beschleunigt werden.

In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform ist das in der zweiten Stufe zur Längenfärbung verwendete Haarfärbemittel ausgewählt aus Oxidationsfärbemitteln, die in Gegenwart geeigneter Katalysatoren durch Luftsauerstoff aktiviert werden.

Katalysatoren, die eine Aktivierung der Luftoxidation bewirken, sind z. B. Übergangsmetallsalze wie z. B. Mangan-, Kupfer-, Eisen-, Ruthenium-, Kobalt-, Molybdän- und Vanadiumsalze.

Geeignete Metallkatalysatoren sind z. B. aus DE 22 22 001 A1, JP 03/258713 A1 und JP 53/072836 bekannt. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Metalle mit mindestens einem mehrzähligen Liganden komplexiert und in Hohlräumen von Käfigverbindungen, z. B. Zeolithen, eingeschlossen.

Als Katalysatoren eignen sich auch Enzyme, z. B. Oxidasen wie z. B. Meerrettich-Oxidasen, Phenoloxidasen wie z. B. Laccasen oder Oxido-Reduktasen, welche eine Oxidation der Farbstoffvorprodukte biokatalytisch unter Reduktion des entsprechenden Substrats aktivieren.

Besonders gut eignen sich sogen. 2-Elektronen-Oxidoreduktasen in Kombination mit den dafür spezifischen Substraten. Solche Systeme sind z. B.

- Pyranose-Oxidase und z. B. D-Glucose oder Galactose (als Substrat)
- Glucose-Oxidase und D-Glucose 5
- Glycerin-Oxidase und Glycerin
- Pyruvat-Oxidase und Brenztraubensäure (oder deren Salze)
- Alkohol-Oxidase und Alkohol (z. B. MeOH, EtOH)
- Lactat-Oxidase und Milchsäure und deren Salze
- Tyrosinase und Tyrosin 10
- Uricase und Harnsäure und deren Salze
- Cholinoxidase und Cholin und
- Aminosäure-Oxidase und Aminosäure.

Gut eignen sich insbesondere auch Kombinationen solcher Oxidoreduktase-Systeme mit Peroxidasen. 15

Enzymatisch aktivierte Oxidationshaarfärbemittel sind z. B. aus EP 94/00100 A1, EP 0 310 675 A1, EP 0 504 005 A1 und EP 0 795 313 A2 bekannt.

Während die in der ersten Stufe zur Ansatzfärbung verwendeten Oxidationshaarfärbemittel ihre intensivste Färbeleistung in einen alkalischen pH-Bereich von 8–11 erreichen, können die in der zweiten Stufe zur Längenfärbung verwendeten Haarfärbezubereitungen einen schwach sauren bis neutralen pH-Wert im Bereich von 4–7 aufweisen. Diese Angaben beziehen sich jeweils auf den gebrauchsfertigen Färbeansatz, also für die erste Stufe nach dem Zusatz der Oxidationsmittelzubereitung und für die zweite Färbestufe nach dem Zusatz der Farbverstärker oder Katalysator-Zubereitungen. 20

Das erfindungsgemäße Verfahren zur schonenden Färbung der Haare in zwei Stufen benötigt zu seiner Durchführung verschiedene Zubereitungen, die, insbesondere für die Heimanwendung, bevorzugt getrennt verpackt und zu einer Verkaufseinheit zusammengefaßt sind. Dies hat den Vorteil, daß die Komponenten in den für die Anwendung optimalen Mengenverhältnissen vorbereitet und mit einer einfachen Gebrauchsanleitung ausgestattet werden können und bis zur unmittelbaren Vereinigung zum Färbeansatz getrennt bleiben können, so daß eine vorzeitige Einleitung der Farbstoffentwicklung vermieden wird. 25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Haarfärbemittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehend aus den getrennt verpackten, zu einer Verkaufseinheit zusammengefaßten Komponenten. 30

- (A) einer Zubereitung von Oxidationsfarbstoffvorprodukten
- (B) einer Oxidationsmittel-Zubereitung
- (C<sup>1</sup>) einer Zubereitung von nichtoxidativen direktziehenden Haarfarbstoffen oder von reaktiven Carbonylverbindungen oder Gemischen davon und gegebenenfalls 35
- (D<sup>1</sup>) einer Zubereitung von farbverstärkenden Amino- oder Hydroxylverbindungen

Für den Fall, daß die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem durch Luftsauerstoff oder katalytisch aktivierten Oxidationsfärbemittel durchgeführt wird, besteht das Haarfärbe-Set aus den getrennt verpackten, zu einer Verkaufseinheit zusammengefaßten Komponenten. 40

- (A) einer ersten Zubereitung von Oxidationsfarbstoffvorprodukten
- (B) einer Oxidationsmittel-Zubereitung
- (C<sup>2</sup>) einer zweiten Zubereitung von Oxidationsfarbstoffvorprodukten und gegebenenfalls
- (D<sup>2</sup>) einer Zubereitung eines Katalysators zur Aktivierung der Luftoxidation. 45

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel erfolgt bevorzugt in der Weise, daß man zunächst die Farbstoffzubereitung (A) mit der Oxidationsmittelzubereitung (B) vermischt und mit Hilfe eines Applikationswerkzeuges, bevorzugt einer Bürste, auf den Haaransatz, bzw. auf den der Kopfhaut benachbarten Bereich des Haars, etwa in einer Länge von 1–3 cm Länge aufträgt und 10–40 Minuten einwirken läßt. Nach dieser Zeit wird überschüssiger Farbstoff vom Haar, gegebenenfalls unter Verwendung eines Shampoos, abgespült. 50

Dann wird die nichtoxidative Farbstoffzubereitung C<sup>1</sup>, gegebenenfalls nach Vermischen mit dem Farbverstärker D<sup>1</sup> oder die zweite Oxidationsfarbstoff-Zubereitung C<sup>2</sup>, gegebenenfalls nach Vermischen mit dem Katalysator D<sup>2</sup> auf die gesamte Länge oder auf den nichtgefärbten Teil des Haars aufgetragen.

Für den Auftrag des Färbeansatzes aus den Komponenten (A) und (B) mit einer Applikationsbürste auf den Haaransatz ist es vorteilhaft, wenn dieser Färbeansatz eine gewisse Viskosität aufweist, die ein Herablaufen des Färbemittels vom Haar oder eine Anfärbung der Kopfhaut verhindert. Aus diesem Grund eignet sich als Träger für die Oxidationsfarbstoffvorprodukte (A) bevorzugt ein Gel oder eine Creme. 55

Erfindungsgemäß geeignete Gele enthalten bevorzugt Alkali- oder Ammoniumseifen von C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren als Gelbildner. 60

Erfindungsgemäß geeignete Färbecremes enthalten zur Verdickung bevorzugt emulgierte Fettkomponenten, z. B. Fettalkohole mit 12–18 C-Atomen, Fettsäurepartialglyceride oder emulgierte kosmetische Ölkomponenten wie z. B. Paraffinöle, Pflanzenöle oder synthetische Esteröle.

Darüberhinaus können solche Zubereitungen alle in der Oxidations-Haarfärberei üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, dazu gehören vor allem 65

- Tenside, insbesondere Emulgatoren
- Reduktionsmittel wie z. B. Ascorbinsäure Thioglycolsäure oder Natriumsulfit,

- Puffersubstanzen wie z. B.  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3$ , Alkanolamine
- organische Lösungsmittel wie z. B. Ethanol, 1,2-Propylenglycol oder Glycerin, Diethylenglycol,
- haarkosmetische Wirksubstanzen, wie z. B. Antischuppenwirkstoffe, Vitamine, Pflanzenextrakte, Ceramide, Allantoin, Panthenol, Bisabolol, Pyrrolidoncarboxylat, Lichtschutzmittel (UV-Filter), Proteine und Proteinderivate,
- Aminosäuren, Cholesterin, Strukturanten wie z. B. Zucker,
- wasserlösliche Verdickungsmittel wie z. B. Pflanzengummi, Xanthan-Gum, Cellulose-Derivate, Stärkeether, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglycole
- Komplexbildner wie z. B. EDTA, NTA oder Acetophosphonsäuren
- Duftstoffe

Die Oxidationsmittel-Zubereitung (B) kann entweder eine wäßrige Lösung, eine Öl-in-Wasser-Emulsion oder eine pulverförmige Zubereitung, z. B. von Harnstoff oder Melamin-Perhydrat, sein.

Es ist daher darauf zu achten, daß die Mischung der Oxidationsmittelzubereitung (B) mit der Farbstoffzubereitung (A) problemlos und mit wenig Rühraufwand möglich ist und die Viskosität des Färbeansatzes ausreichend hoch für die Ansatzfärbung bleibt.

Die Zubereitungen zur Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Haarfärbeverfahrens können als Träger für die nichtoxidativen Farbstoffe ( $\text{C}^1$ ) und die farbverstärkenden Amino- oder Hydroxylverbindungen ( $\text{D}^1$ ) ebenfalls Gele oder Cremes der beschriebenen Art enthalten.

Das gleiche gilt auch für die Zubereitung der Oxidationsfarbstoffvorprodukte ( $\text{C}^2$ ) für die Längenfärbung. Diese Zubereitungen können aber nach Vereinigung von  $\text{C}^1$  und  $\text{D}^1$  bzw. von  $\text{C}^2$  und  $\text{B}^2$  zum Färbeansatz auch in dünnflüssiger Form, z. B. als Schaumlotion oder Färbeshampoo vorliegen, da eine gleichmäßige Durchfärbung der gesamten Haarlänge auch mit solchen Zubereitungen möglich ist.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern:

#### Beispiele

##### 1(A) Färbecremes für die Ansatzcoloration

Nuancen:	Kupfergold	Mahagoni	Mittelbraun
Texapon <sup>®</sup> NSO	12,0 Gew.%	12,0 Gew.%	12,0 Gew.%
Dehyton <sup>®</sup> K	10,5	10,5	10,5
Kokosfettalkohol $\text{C}_{12-18}$	2,0	2,0	2,0
Cetyl-/Stearylalkohol	8,7	8,5	8,5
Eumulgin <sup>®</sup> B2	0,75	0,75	0,75
Ascorbinsäure	0,4	0,4	0,4
Na-Sulfit	0,4	0,4	0,4
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	0,8	0,8	0,8
2,4,5,6-Tetraaimopyrimidinsulfat	—	0,52	—
p-Toluyldiamin-sulfat	0,05	0,52	0,73
2,7-Dihydroxynaphtalin	—	0,25	—
2-Methylresorcin	0,02	—	0,25
3-Methyl-4-aminophenol	0,03	0,9	—
4-Chlorresorcin	—	0,15	—
Resorcin	—	—	0,2
1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan	—	—	0,01
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,01	—	—
2-Amino-6-Chlor-4-nitrophenol	—	0,1	—
Wasser, Ammoniak bis pH=10	ad 100	ad 100	ad 100



## 1(B) Oxidationsmittelzubereitung

Wasserstoffperoxid (50 %-ig)	12,0 Gew. %
Texapon® NSO	2,0 Gew. %
Latekoll®B	16,0 Gew. %
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure	0,3 Gew. %
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,003 Gew. %
Wasser, Ammoniak bis pH = 4	ad 100

## Färbecremes für die Längencoloration

1 (C) Direktfarbstoff-Zubereitung Kupfergold Mahagoni Mittelbraun

2,4-Dinitrobenzaldehyd	3,92 Gew. %	—	—
5-Isatinsulfonsäure, Na-Salz	—	4,96 Gew. %	—
Variaminblausalz RT	—	—	5,68 Gew.-%
Natrosol 250 HR	2,0 Gew. %	2,0 Gew. %	2,0 Gew. %
Wasser	ad 100 Gew. %	ad 100 Gew. %	ad 100 Gew. %

1 (D) Farbverstärker-Zubereitung Kupfergold Mahagoni Mittelbraun

Texapon NSO	52,0	52,0	52,0
Kokosfettalkohol C <sub>12-18</sub>	4,0	4,0	4,0
Cetyl-/Stearylalkohol	17,0	17,0	17,0
Ascorbinsäure	0,1	0,1	0,1
Na-Sulfit	0,1	0,1	0,1
3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin · 2HCl	4,84	—	—
p-Toluyldiamin-sulfat	—	2,0	—
3-Methyl-p-aminophenol	—	2,0	—
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-sulfat	—	2,0	—
1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)- propan · 4HCl	—	—	9,4
Weinsäure	—	—	ad pH=6
Ammoniak (25%-ig)	ad pH=9	7,0	—
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

Die Direktfarbstoff-Zubereitung und die Farbverstärker-Zubereitung werden unmittelbar vor der Anwendung im Gewichtsverhältnis 1 : 1 gemischt.

## 2(A) Färbecremes für die Ansatzcoloration

Nuance	Dunkelblond	Haselnuß	Dunkelbraun
Texapon® NSO	12,0	12,0	12,0
Dehyton® K	10,5	10,5	10,5
Kokosfettalkohol C <sub>12-18</sub>	2,0	2,0	2,0
Cetyl-/Stearylalkohol	8,5	8,5	8,5
Eumulgin B2	0,75	0,75	0,75
Ascorbinsäure	0,40	0,40	0,40
Na-Sulfit	0,40	0,40	0,40
(NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,80	0,80	0,80
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin-sulfat	—	0,2	—
p-Toluyldiamin-sulfat	0,5	0,9	1,5
2,7-Dihydroxynaphtalin	—	0,6	—
2-Methylresorcin	0,2	0,24	—
3-Methyl-4-aminophenol	—	0,43	—
4-Chlorresorcin	0,05	0,24	—
Resorcin	—	—	0,5
m-Aminophenol	—	—	0,1
2-Methyl-5-aminophenol	—	—	0,07
1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan	—	—	0,03
Wasser, Ammoniak bis pH=7	ad 100	ad 100	ad 100

Es wurden folgende Handelsprodukte verwendet:

- Texapon®NSO: Fettalkohol-(C<sub>12-14</sub>)-polyglycoether-(2EO)-sulfat, Na-Salz (25%-ige Lösung)  
 Dehyton®K: Cocoamidopropylbetain, 30%-ige Lösung  
 Eumulgin® B2: Cetyl-/Stearylalkohol-polyglycoether (20EO)  
 Foryl®100: Kokosfettalkohol(C<sub>12-18</sub>)-polyglycoether (9EO)  
 Latekoll® B: Ethylacrylat-Methacrylsäure-Copolymerisat 25%-ige Dispersion  
 Dehyquat® A: Cetyl-trimethylammoniumchlorid  
 Dow coming 929-Emulsion: Emulsion aus Aminodimethicone, Nonoxynol 10, Tallowtrimoniumchloride

## 2(B) Oxidationsmittel-Zubereitungen für 2(A)

- Es wurden Zubereitungen analog 1 (B) verwendet.

## 2(C) Färbecremes für die Längencoloration

Nuance	Dunkelblond	Haselnuß	Dunkelbraun	
Delyquart A-F	2,5	2,5	2,5	5
Foryl 100	0,25	0,25	0,25	
Cetyl-/Stearylalkohol	2,0	2,0	2,0	10
Paraffinöl (perliq.DAB)	2,0	2,0	2,0	
Dow Corning 929-Emulsion	0,7	0,7	0,7	
Ascorbinsäure	0,1	0,1	0,1	15
p-Toluylendiamin	0,2	0,8	1,2	
3-Methyl-4-aminophenol	0,05	0,4	0,08	20
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin	—	0,2	—	
Resorcin	0,07	—	0,35	25
2-Methylresorcin	—	0,22	0,05	
4-Chlorresorcin	—	0,22	—	30
m-Aminophenol	0,01	—	0,1	
2-Amino-3-hydroxypyridin	0,002	—	0,005	35
1,3-Bis-(m-diaminophenoxy)-propan	0,001	—	—	
3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin	—	—	0,05	40
N-(2-Hydroxyethyl)-4-methyl-2-nitroanilin	—	0,1	—	
2,7-Dihydroxynaphtalin	—	0,55	0,18	45
Ammoniak bis	ad pH=9,5	ad pH=7,5	ad pH=9,5	
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	50

## 2(D) Katalysator-Zubereitungen für die Längencoloration 2(C)

Nuance: Dunkelblond  
Wird ohne Katalysator angewandt  
(Luftoxidation)

Nuance: Haselnuß  
Es wird eine Enzymzubereitung aus  
L-Lactat-2-Monooxygenase (aus Mycobacterium smegmatis), lyophilisiertes Pulver, 20 Gew.-% Protein, 25 Einheiten/mg: 8,00 g  
(SIGMA)  
Na-Lactat: 12,00 g  
Wasser, Milchsäure bis pH = 6: ad 80,00 g  
hergestellt und davon 10,0 g zu 100 g der Färbecreme 2(C) Haselnuß vor der Anwendung zugesetzt

Nuance: Dunkelbraun  
Es wird eine Metallsalzzubereitung aus  
Cu SO<sub>4</sub>: 0,2 g

Wasser, Milchsäure bis pH = 6: 99,8 g

hergestellt und davon 10,0 g zu 100 g der Färbecreme 2(B), Dunkelbraun vor der Anwendung zugesetzt (72,4 ppm Cu<sup>++</sup>)

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur schonenden Färbung der Haare in zwei Stufen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Haar in der ersten Stufe im Bereich des Haaransatzes mit einem Oxidationshaarfärbemittel unter Verwendung eines chemischen Oxidationsmittels und in einer zweiten Stufe in der gesamten Länge oder wenigstens in dem verbleibenden Längenbereich mit einem nichtoxidativen Haarfärbemittel oder einem durch Luftsauerstoff oder katalytisch aktivierten Oxidationsfärbemittel gleicher oder ähnlicher Nuance einfärbt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in der ersten Stufe zur Ansatzfärbung verwendete Oxidationshaarfärbemittel einen alkalischen pH-Wert im Bereich von 8–11 und die in der zweiten Stufe zur Längenfärbung verwendete Haarfärbzubereitung einen schwach sauren bis neutralen pH-Wert im Bereich von 4–7 aufweist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das in der zweiten Stufe zur Längenfärbung verwendete nicht oxidative Haarfärbemittel ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus direktziehenden Naturfarbstoffen und direktziehenden Nitroaromaten.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das in der zweiten Stufe zur Längenfärbung verwendete nichtoxidative Haarfärbemittel ausgewählt ist aus Systemen, bestehend aus reaktiven Carboxylverbindungen oder stabilen Diazoniumsalzen in Kombination mit Amino- oder Hydroxylverbindungen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das in der zweiten Stufe zur Längenfärbung verwendete Haarfärbemittel ausgewählt ist aus Oxidationsfärbemitteln, die in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren durch Luftsauerstoff aktiviert werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt ist aus Enzymen oder Übergangsmetallsalzen.
7. Haarfärbemittel bestehend aus den getrennt verpackten, zu einer Verkaufseinheit zusammengefaßten Komponenten
  - (A) einer Zubereitung von Oxidationsfarbstoffvorprodukten,
  - (B) einer Oxidationsmittel-Zubereitung,
  - (C<sup>1</sup>) einer Zubereitung von direktziehenden Haarfärbstoffen, von reaktiven Carbonylverbindungen, stabilen Diazoniumsalzen oder Gemischen davon und gegebenenfalls
  - (D<sup>1</sup>) einer Zubereitung von Amino- oder Hydroxylverbindungen.
8. Haarfärbemittel bestehend aus getrennt verpackten, zu einer Verkaufseinheit zusammengefaßten Komponenten
  - (A) einer ersten Zubereitung von Oxidationsfarbstoffvorprodukten,
  - (B) einer Oxidationsmittel-Zubereitung,
  - (C<sup>2</sup>) einer zweiten Zubereitung von Oxidationsfarbstoffvorprodukten und gegebenenfalls
  - (D<sup>2</sup>) einer Zubereitung eines Katalysators zur Aktivierung der Luftoxidation